

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/080632 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07F 9/50, C07C  
45/50, 47/02, B01J 31/24 // C07F 15/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00153

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

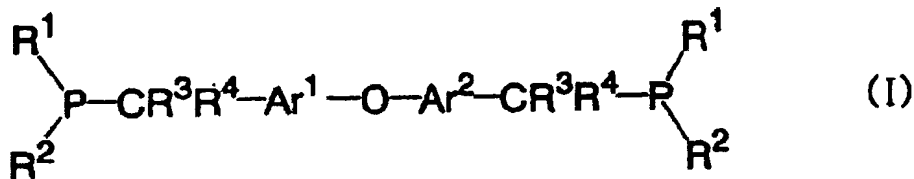
(30) 優先権データ:  
特願2002-80629 2002 年 3 月 22 日 (22.03.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622  
岡山県 倉敷市 酒津1621番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 辻 智啓  
(TSUJI, Tomoaki) [JP/JP]; 〒710-0801 岡山県 倉敷市  
酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI  
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BISPHOSPHINE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ビスホスフィン、その製造方法およびその用途

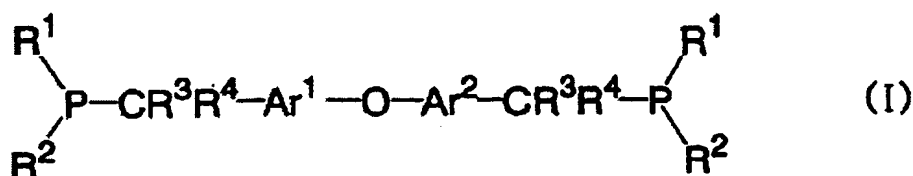
(57) Abstract: A bisphosphine represented by the general formula (I): (I) (wherein Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> each represents arylene; R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each represents alkyl or aryl or R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may form a ring in cooperation with the phosphorus atom bonded thereto; R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> each represents hydrogen or alkyl; and the two carbon atoms each having R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are bonded in positions ortho to the oxygen atom bonded to Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup>); a process for producing the bisphosphine; a Group VIII metal complex having the bisphosphine as a component; and a process in which an ethylenically unsaturated compound is hydroformylated with carbon monoxide and hydrogen with the aid of the Group VIII metal complex to produce the corresponding aldehyde. The hydroformylation of an ethylenically unsaturated compound can industrially advantageously produce an n-aldehyde at a high reaction rate while inhibiting side reactions such as hydrogenation and isomerization as compared with hydroformylation with existing bisphosphines.

[続葉有]



(57) 要約:

一般式 (I)



(式中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>はアリレン基を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はアルキル基もしくはアリール基を表すか、またはそれらが結合するリン原子と一緒になって環を形成してもよく、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は水素原子もしくはアルキル基を表す。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>を有する炭素原子はAr<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>にそれらが結合する酸素原子に対してオルト位に結合する。)

で示されるビスホスフィン、その製造方法および該ビスホスフィンを構成成分とするVIII族金属錯体、ならびに該VIII族金属錯体を用いて、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して、相当するアルデヒドを製造する方法が提供される。

本発明におけるエチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応により、従来のビスホスフィンに比べ、水素化または異性化などの副反応を抑制し、高い反応速度でn-アルデヒドを工業的に製造することが出来る。

## 明 細 書

ビスホスフィン、その製造方法およびその用途

## 5 技術分野

本発明は、新規なビスホスフィン、その製造方法および該ビスホスフィンの用途に関する。

- 本発明により提供されるビスホスフィンは、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して相当するアルデヒドを製造する際のヒドロホルミル化触媒の構成成分として有用である。
- したがって、上記の用途には、ヒドロホルミル化触媒として作用する本発明により提供されるビスホスフィンとV I I I族金属化合物が錯形成してなるV I I I族金属錯体が含まれ、また該V I I I族金属錯体をヒドロホルミル化触媒として使用するアルデヒドの製造方法が含まれる。
- 15 かかるV I I I族金属錯体を用いて、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化する場合には、高い反応速度を与えるのみならず、n-アルデヒドを高い選択率で得ることができ、かつ水素化、異性化などの副反応を抑制できる。

## 20 背景技術

- エチレン性不飽和化合物を、V I I I族金属化合物またはV I I I族金属化合物とリン化合物が錯形成してなる金属錯体の存在下に一酸化炭素および水素と反応させてアルデヒドに変換する反応は、ヒドロホルミル化反応またはオキシ反応と称されており、この反応を利用したアルデヒドの製造は、工業的に極めて価値が高い。
- 25

ヒドロホルミル化反応にはロジウムとリン化合物が錯形成してなるロ

ジウム錯体が触媒として工業的に使用されている。ヒドロホルミル化反応における反応速度および直鎖状アルデヒド（以下、これをn-アルデヒドと略称する）または分枝状アルデヒド（以下、これをiso-アルデヒドと略称する）への選択率は、触媒の構成成分であるリン化合物の構造に大きく依存することが知られている。

リン化合物として、工業的にはモノホスフィンであるトリフェニルホスフィンが通常用いられているが、この場合、n-アルデヒドへの選択率は低い。n-アルデヒドへの選択率を向上させるために、2つのジフェニルホスフィンを特定の2価の有機基（以下、これを架橋基と略称する）で架橋したビスホスフィンを用いる方法が提案された。

例えば、(1) 2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノメチル）ピフェニル（以下、これをB I S B Iと略称する）を用いてプロピレンのヒドロホルミル化反応を行った場合、n-アルデヒドとiso-アルデヒドの選択率の比（以下、これをn/i s o比と略称する）は25. 1/1であり、モノホスフィンであるトリフェニルホスフィンを用いた場合の2. 43/1に比べて極めて高いことが報告されている（米国特許第4694109号明細書参照）。また、(2) 9, 9-ジメチル-4, 6-ビス（ジフェニルホスフィノ）キサンテン（以下、これをX a n t p h o sと略称する）を用いて1-オクテンのヒドロホルミル化反応を行った場合、n/i s o比は53. 5であることが知られている〔オーガノメタリクス（O r g a n o m e t a l l i c s）、14巻6号、3081～3089頁（1995年）参照〕。

本発明者の知見によれば、上記のB I S B IおよびX a n t p h o sを用いて7-オクテン-1-アールのヒドロホルミル化反応を行った場合、トリフェニルホスフィンを用いた場合に比べ、高選択的にn-アルデヒドを得ることができるものの、触媒活性は低く満足できるものでは

なかった。さらに、水素化または異性化などの副反応を生起させるという問題が見受けられた。

ビスホスフィンの構造と  $n/i s o$  比の関連性については、VIII族金属化合物とビスホスフィンが錯形成してなる金属錯体において、リン-ロジウム-リンの角度が  $120^\circ$  に近くなるに従い、 $n/i s o$  比が向上することが報告されている [ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティー (Journal of The American Chemical Society)、114巻14号、5535～5543頁 (1992年) およびオーガノメタリクス (Organometallics)、14巻6号、3081～3089頁 (1995年) 参照]。しかしながら、ビスホスフィンの構造と触媒活性または水素化、異性化などの副反応の選択性に関しては、上記文献には報告されていない。

本発明の目的は、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応を行う際、高い触媒活性を発現するのみならず、高選択的に  $n$ -アルデヒドを得ることができ、かつ水素化、異性化などの副反応を抑制し得るヒドロホルミル化触媒の構成成分であるビスホスフィンおよびその製造方法を提供することにある。

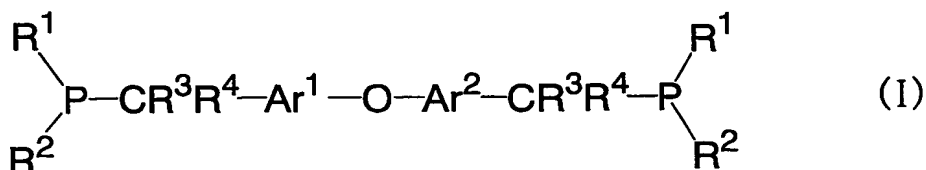
本発明の他の目的は、ヒドロホルミル化触媒として作用する上記のビスホスフィンとVIII族金属化合物が錯形成してなるVIII族金属錯体を提供することにある。

本発明の更なる目的は、上記のVIII族金属錯体を用いてエチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して相当するアルデヒドを製造する方法を提供することにある。

25

発明の開示

本発明は、一般式 (I)



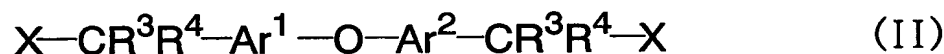
5

(式中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、 $R^1$  および  $R^2$  は置換基を有していてもよいアルキル基もしくは置換基を有していてもよいアリール基を表すか、またはそれらが結合するリン原子と一緒に環を形成してもよく、 $R^3$  および  $R^4$  は水素原子もしくはアルキル基を表す。ただし、 $R^3$  および  $R^4$  を有する炭素原子は  $Ar^1$  および  $Ar^2$  にそれらが結合する酸素原子に対してオルト位に結合する。)

10

で示される架橋基を有するビスホスフィン〔以下、これをビスホスフィン (I) と略称する〕である。

15 本発明は、一般式 (II)



20

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は前記定義のとおりであり、 $X$  はアリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基またはハロゲン原子を表す。)

で示される化合物〔以下、これを化合物 (II) と略称する〕を一般式 (III)



25

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記定義のとおりであり、 $M$  はリチウム原子、

ナトリウム原子もしくはカリウム原子を表す。)

で示されるアルカリ金属ホスフィド〔以下、これをアルカリ金属ホスフィド (I I I) と略称する〕によりホスフォリル化することを特徴とするビスホスフィン (I) の製造方法である。

- 5      また、本発明は、V I I I 族金属化合物とビスホスフィン (I) が錯形成してなる V I I I 族金属錯体〔以下、これを V I I I 族金属錯体 (I) と略称する〕である。

- さらに、本発明は、エチレン性不飽和化合物を触媒の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造するに際し、触媒として V I I I 族金属錯体 (I) を使用する
- 10      ことを特徴とするアルデヒドの製造方法である。

#### 発明を実施するための形態

- 上記一般式中、 $A r^1$  および  $A r^2$  がそれぞれ表すアリレン基として
- 15      は、炭素数 6 ~ 20 のアリレン基が好ましく、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、1, 1' - ビフェニレン基、1, 1' - ビナフチレン基などが挙げられる。これらのアリレン基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ
- 20      ピル基、ブチル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1 - ジフルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、1 - フルオロプロピル基などの炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ
- 25      基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s - ブトキシ基、t - ブトキシ基などの炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチ

5      リル基、イソブチリル基などの炭素数 2～4 のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などの炭素数 2～4 のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などの炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基；カルボン酸基（ヒドロキシカルボニル基）またはその塩などが挙げられる。

10       $R^1$  および  $R^2$  がそれぞれ表すアルキル基としては、炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの炭素数 1～4 のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などの炭素数 2～4 のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などの炭素数 2～4 のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などの炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基；カルボン酸基またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

25       $R^1$  および  $R^2$  がそれぞれ表すアリール基としては、炭素数 6～14 のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル



基などが挙げられる。これらのアリール基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 1～6 のアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などの炭素数 1～3 のフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などの炭素数 1～4 のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などの炭素数 2～4 のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などの炭素数 2～4 のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*s*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などの炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基；カルボン酸基またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

$R^1$  および  $R^2$  はそれらが結合するリン原子と一緒になって環を形成してもよく、そのリン含有複素環としては、例えば 2, 5-ジメチルホスフォラン、2, 5-ジエチルホスフォラン、2, 5-ジプロピルホスフォラン、2, 5-ジイソプロピルホスフォラン、5H-ジベンゾホスホール、9, 10-ジヒドロ-9-ホスフィントラセン、10H-フェノキサホスフィン、10H-9-チア-10-ホスフィントラセンなどが挙げられる。 $R^3$  および  $R^4$  がそれぞれ表すアルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロ

ピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。

ビスホスフィン (I) は文献未載の新規化合物であり、後述するようにビスホスフィン (I) を構成成分とする V I I I 族金属錯体 (I) はヒドロホルミル化触媒として優れた反応成績を与える。一般式 (I) において、 $A r^1$  および  $A r^2$  がそれぞれフェニレン基を表し、 $R^1$  および  $R^2$  がそれぞれフェニル基を表し、かつ  $R^3$  および  $R^4$  がそれぞれ水素原子を表わすビスホスフィンが好ましい。ビスホスフィン (I) の代表例として、2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノメチル) ジフェニルエーテル、2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノメチル) - 6 - メトキシジフェニルエーテル、2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノメチル) - 4 - t - ブチルジフェニルエーテルなどが挙げられる。

次に、ビスホスフィン (I) の製造方法について説明する。

化合物 (I I) をアルカリ金属ホスフィド (I I I) によりホスホリル化する反応は、溶媒の存在下で行うのが好ましい。溶媒としては、例えば 1, 4 - ジオキサン、ジブチルエーテル、2 - エトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒などが好ましい。これらの中でも、テトラヒドロフランおよびジブチルエーテルからなる混合溶媒を使用することが、アルカリ金属ホスフィド (I I I) を調製する際に使用する溶媒として適しており、しかもアルカリ金属ホスフィド (I I I) とビスホスフィン (I) の分離が容易であることから特に好ましい。溶媒の使用量は、特に制限されないが、アルカリ金属ホスフィド (I I I) に対して 1 ~ 1 0 0 0 倍重量の範囲であるのが好ましく、1 0 ~ 1 0 0 倍重量の範囲であるのがビスホスフィン (I) を反応混合液から分離する際に容積効率が低い点からより好ましい。

上記の反応は、化合物（I I）を含む溶液にアルカリ金属ホスフィド（I I I）を滴下するか、またはアルカリ金属ホスフィド（I I I）を含む溶液に化合物（I I）を滴下することにより行われる。

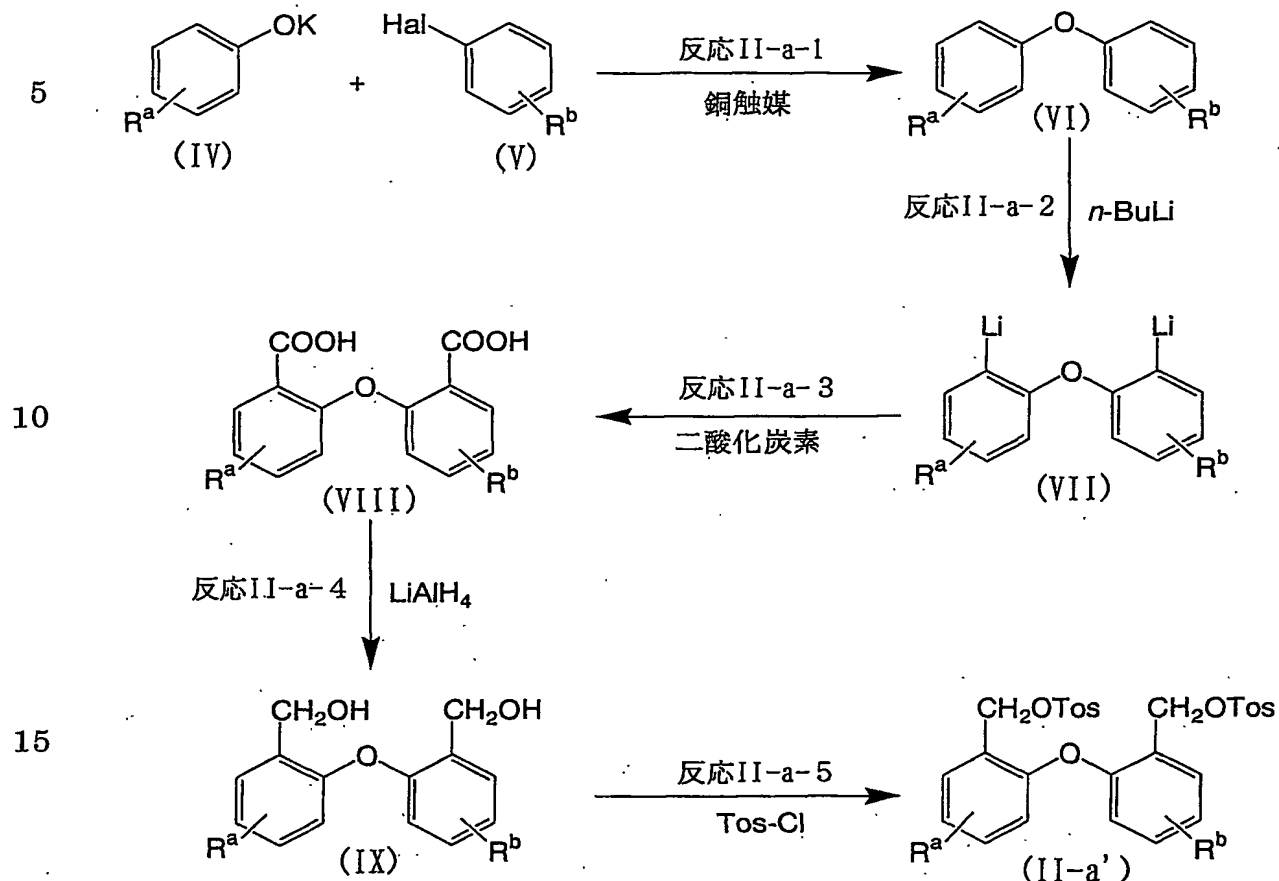
アルカリ金属ホスフィド（I I I）の使用量は、化合物（I I）1モルに対して2～4モルの範囲であるのが好ましく、2～2.2モルの範囲であるのが未反応のアルカリ金属ホスフィド（I I I）とビスホスフィン（I）の分離が容易であることからより好ましい。反応温度は、-75℃～溶媒の還流温度の範囲であるのが好ましく、-75℃～室温の範囲であるのが副生成物の生成を抑制できることからより好ましい。反応時間は、0.5～10時間の範囲であるのが好ましく、0.5～3時間の範囲であるのが副生成物の生成を抑制できることからより好ましい。

反応終了後、ビスホスフィン（I）を含む反応混合液または該反応混合液を濃縮後、濃縮液にトルエン、ペンタン、ヘキサン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなどの水抽出に適した溶媒を加え、水で洗浄し、得られる有機層からビスホスフィン（I）を再結晶などの操作により単離精製することができる。

化合物（I I）は、一般式（I I）においてXがアリールスルホニルオキシ基またはアルキルスルホニルオキシ基であるスルホン酸エステル〔以下、これをスルホン酸エステル（I I-a）と略称する〕と一般式（I I）においてXがハロゲン原子であるハロゲン化物〔以下、これをハロゲン化物（I I-b）と略称する〕とに大別される。

スルホン酸エステル（I I-a）は公知の方法により製造することができる。例えば、スルホン酸エステル（I I-a）に含まれる2,2'-ビス（p-トリルスルホニルオキシメチル）-ジ（置換）フェニルエ

ーテル〔以下、これをスルホン酸エステル（II-a'）と略称する〕  
は、下記の方法により製造することができる。



上記式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などのフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 $s$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基などのアルコキシ基；アセチル基、プロピ

20

25

オニル基、ブチリル基、イソブチリル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；カルボン酸基などのベンゼン環上の置換基を表し、H a 1 は塩素原子または臭素原子を表し、T o s - C 1 は p-トリルスルホニルクロライドを表す。

(反応 I I - a - 1 について)

10     ヒドロキシアレーンカリウム塩 (I V) 1 モルに対して 1 モル以上のハロゲン化アレーン (V) を活性銅粉末の存在下に反応させることによりジアレーンエーテル (V I) を得る。反応はハロゲン化アレーン (V) の還流温度で行うのが好ましい。反応後、反応混合液にエーテルなどの有機溶剤および水を加えて抽出操作を行い、有機層から減圧蒸留などの  
15     操作によりジアレーンエーテル (V I) を単離精製する。[オーガニック シンセシズ (O r g a n i c   S y n t h e s e s)、2 巻、4 4 6 頁 (1 9 4 3 年) 参照]

(反応 I I - a - 2 について)

20     ジアレーンエーテル (V I) 1 モルに対して 2 モルのリチオ化剤を溶媒の存在下に反応させることによりジリチオ化ジアレーンエーテル (V I I) を得る。リチオ化剤としては、例えばメチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが使用される。溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどが使用される。反応温度は室温以下の温度から選ばれる。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケ  
25     ミストリー (T h e   J o u r n a l   o f   O r g a n i c   C h e m i s t r y)、2 3 巻 1 0 号、1 4 7 6 ~ 1 4 7 9 頁 (1 9 5 8 年)]

参照]

(反応 I I - a - 3 について)

反応 I I - a - 2 で調製したジリチオ化ジアレーンエーテル(V I I)を含む反応混合液に、ジリチオ化ジアレーンエーテル(V I I) 1 モル  
5 に対して 2 モル以上の二酸化炭素を反応させることによりジカルボキシ  
ジアレーンエーテル(V I I I)を得る。反応温度は室温以下の温度から選ばれる。反応後、反応混合液を濃縮し、濃縮液に酢酸エチルなどの有機溶剤および水を加えて抽出操作を行い、有機層から再結晶などの操作によりジカルボキシジアレーンエーテル(V I I I)を単離精製する。

10 [ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)、55 巻 2 号、438~441 頁 (1990 年) 参照]

(反応 I I - a - 4 について)

ソックスレー抽出器に固体状態のジカルボキシジアレーンエーテル  
15 (V I I I) を存在せしめ、溶媒抽出を断続的に行いながら、ジカルボ  
キシジアレーンエーテル(V I I I) 1 モルに対して 1 モル以上の水素  
化アルミニウムリチウムを反応させることによりジヒドロキシアルキル  
ジアレーンエーテル(I X)を得る。溶媒としては、例えばジエチルエ  
ーテルなどが使用される。反応は、抽出効率が高い点から、溶媒の還流  
20 温度で行うのが好ましい。反応後、反応混合液を濃縮し、濃縮液に水を加え、抽出操作を行い、有機層から再結晶などの操作によりジヒドロキ  
シアルキルジアレーンエーテル(I X)を単離精製する。[ザ ジャー  
ナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal  
of Organic Chemistry)、34 巻 4 号、1165  
25 ~1168 頁 (1969 年) 参照]

(反応 I I - a - 5 について)

ジヒドロキシアルキルジアレーンエーテル (IX) 1 モルに対して 2  
モルの p-トルエンスルホンクロリドを 2 モル以上のアミン類の存在  
下に反応させることによりスルホン酸エステル (II-a') を得る。

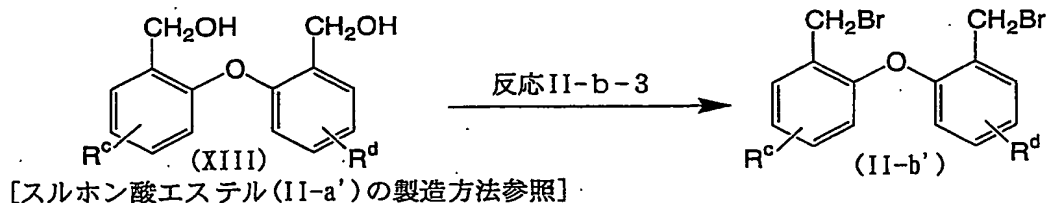
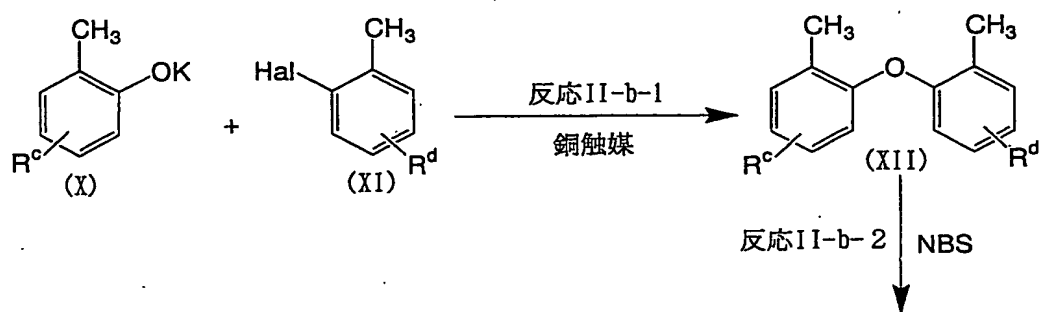
アミン類としては、例えばピリジンなどが使用される。反応温度は室温

5 以下の温度から選ばれる。反応後、反応混合液を濃縮し、濃縮液から再  
結晶などの操作によりスルホン酸エステル (II-a') を単離精製す  
る。[ザ ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティー (T  
h e J o u r n a l o f t h e A m e r i c a n C h e m i c  
a l S o c i e t y)、74 巻 2 号、425~428 頁 (1952 年)

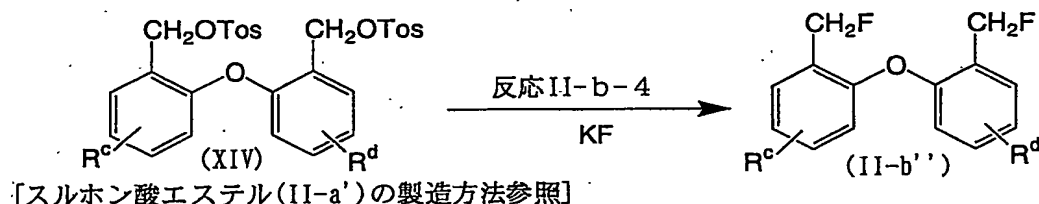
10 など参照]

ハロゲン化物 (II-b) は公知の方法により製造することができる。  
例えば、ハロゲン化物 (II-b) に含まれる 2, 2'-ビス (プロモ  
メチル) -ジ (置換) フェニルエーテル [以下、これをハロゲン化物 (I  
I - b') と略称する] および 2, 2'-ビス (フルオロメチル) -ジ  
15 (置換) フェニルエーテル [以下、これをハロゲン化物 (II-b'')  
と略称する] は、下記の方法により製造することができる。

5



10



上記式中、 $R^c$  および  $R^d$  は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などのフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などのアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*s*-ブトキシカルボニル基、



t-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；カルボン酸基などのベンゼン環上の置換基を表し、NBSはN-ブロモ琥珀酸イミドを表し、Halは塩素原子または臭素原子を表し、Tos-Clはp-トリルスルホニルクロライドを表す。

5 (反応II-b-1について)

ヒドロキシアレーンカリウム塩(X) 1モルに対して1モル以上のハロゲン化アレーン(XI)を反応させることによりジアレーンエーテル(XII)を得る。反応はハロゲン化アレーン(XI)の還流温度で行うのが好ましい。反応後、反応混合液を濃縮し、濃縮液にヘキサンなどの有機溶剤および水を加えて抽出操作を行い、有機層から減圧蒸留などの操作によりジアレーンエーテル(XII)を単離精製する。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、34巻4号、1165～1168頁(1969年)参照]

15 (反応II-b-2について)

ジアレーンエーテル(XII) 1モルに対して2モル以上のN-ブロモ琥珀酸イミドを溶媒の存在下に反応させることによりハロゲン化物(II-b')を得る。ラジカル反応開始剤として、例えば過酸化ベンソイルなどが使用される。溶媒としては、例えば四塩化炭素などが使用される。反応は溶媒の還流温度で行うのが好ましい。反応後、反応混合液を濾過し、濾液を濃縮後、濃縮液から再結晶などの操作によりハロゲン化物(II-b')を単離精製する。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、34巻4号、1165～1168頁(1969年)参照]

25 (反応II-b-3について)

ジヒドロキシアルキルジアレーンエーテル (X I I I) 1 モルに対して 2 モル以上の臭化水素を溶媒の存在下に反応させることによりハロゲン化物 (I I - b') を得る。溶媒としては、例えばベンゼンなどが使用される。反応温度は室温以下の温度から選ばれる。反応後、反応混合  
5 液を濃縮し、濃縮液から再結晶などの操作によりハロゲン化物 (I I - b') を単離精製する。[ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)、34 巻 4 号、1165~1168 頁 (1969 年) 参照] (反応 I I - b - 4 について)

10 スルホン酸エステル (X I V) 1 モルに対して 2 モル以上のフッ化カリウムを溶媒の存在下に反応させることによりハロゲン化物 (I I - b'') を得る。溶媒としては、例えばジエチレングリコールなどが使用される。反応温度は 130℃以下の温度から選ばれる。反応後、反応混合液から減圧蒸留などの操作によりハロゲン化物 (I I - b'') を  
15 単離精製する。[ケミストリー レターズ (Chemistry Letters)、3 号、265~268 頁 (1982 年) 参照]

アルカリ金属ホスフィド (I I I) は公知の方法により製造することができる。例えば、一般式 (I I I) において M がリチウム原子である  
20 アルカリ金属ホスフィドは、対応するホスフィンとリチオ化剤を反応させることにより製造される。一般式 (I I I) において M がナトリウム原子またはカリウム原子であるアルカリ金属ホスフィドは、対応するハロゲン化ホスフィンと金属ナトリウムまたは金属カリウムとを反応させることにより製造される [ケミッシェ ベリヒテ (Chemische  
25 Berichte)、92 巻、1118~1126 頁 (1959 年) 参照]。

ビスホスフィン (I) と V I I I 族金属化合物が錯形成してなる V I I I 族金属錯体 (I) は、文献未載の新規化合物であり、ヒドロホルミル化触媒として作用し、高い触媒活性を発現し、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応において、高選択的に n-アルデヒドを生成せしめ、かつ水素化、異性化などの副反応を抑制することができる。

V I I I 族金属化合物としては、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応を促進させる触媒能を当初から有するか、またはヒドロホルミル化反応条件下で該触媒能を獲得する化合物であり、従来からヒドロホルミル化反応において触媒として使用されているロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物、鉄化合物などが挙げられる。ロジウム化合物としては、例えば、 $RhO$ 、 $RhO_2$ 、 $Rh_2O$ 、 $Rh_2O_3$  などの酸化ロジウム；硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、塩化ロジウム、ヨウ化ロジウム、酢酸ロジウムなどのロジウム塩； $Rh(acac)(CO)_2$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(CO)(AsPh_3)_2$ 、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhBr(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$  などのロジウム錯化合物などが挙げられる。コバルト化合物としては、例えば  $HCo(CO)_3$ 、 $HCo(CO)_4$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $HCo_3(CO)_9$  などのコバルト錯化合物などが挙げられる。ルテニウム化合物としては、例えば  $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ 、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 、 $RuCl_3(PPh_3)_3$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$  などのルテニウム錯化合物などが挙げられる。また、鉄化合物としては、例えば  $Fe(CO)_5$ 、 $Fe(CO)_4PPh_3$ 、 $Fe(CO)_4(PPh_3)_2$  などの鉄錯化合物などが挙げられる。これらの化合物の中でも、ヒドロホルミル化反応において温和な反応条件を選択できる点から、ロジウム化合物を使用するのが好ましく、 $Rh(acac)(CO)_2$  を使用するのが特に好ましい。

ビスホスフィン（I）は単独で用いても、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。また、他のリン化合物と組み合わせて用いることもできる。他のリン化合物として、例えば、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリペンジルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、2-フリルジフェニルホスフィン、2-ピリジルジフェニルホスフィン、4-ピリジルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、o-トルイルジフェニルホスフィン、ジフェニル（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、m-ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸またはその金属塩、p-ジフェニルホスフィノ安息香酸またはその金属塩、p-ジフェニルホスフィノフェニルホスホン酸またはその金属塩、p-ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸またはその金属塩、ビス（ペンタフルオロフェニル）フェニルホスフィン、トリス（p-フルオロフェニル）ホスフィン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、トリス（p-クロロフェニル）ホスフィン、トリーo-トルイルホスフィン、トリーm-トルイルホスフィン、トリーp-トルイルホスフィン、トリス（p-メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（p-N, N-ジメチルアミノフェニル）ホスフィンなどのホスフィン；トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（p-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（p-トリフルオロメチルフェニル）ホスファイト、トリス（p-メトキシフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジメチルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-  
t-ブチルフェニル）ホスファイトなどのホスファイトなどが挙げられる。

ビスホスフィン（I）の使用量は、V I I I 族金属原子換算でV I I I 族金属化合物 1 モルに対して、リン原子換算で 2 ～ 1 0 0 0 0 モルの範囲であるのが好ましく、2 ～ 1 0 0 0 モルの範囲であるのがより好ましい。ビスホスフィン（I）の使用量が上記の範囲を下回る場合には、  
5 触媒の安定性が損なわれ、また、上記の範囲を超える場合には、触媒コストが増大して好ましくない。

V I I I 族金属錯体（I）の調製方法には特に制限はないが、例えば、ヒドロホルミル化反応に影響を及ぼさない溶媒を用いて別途調製されたV I I I 族金属化合物の溶液と同様に調製されたビスホスフィン（I）  
10 の溶液をヒドロホルミル化反応系に別個に導入し、その系中で両者を反応させて錯体化することにより調製することができる。また、上記のV I I I 族金属化合物の溶液にビスホスフィン（I）を加え、次いで、ヒドロホルミル化反応に影響を及ぼさない溶媒を添加して均一な溶液とすることにより調製することもできる。

15

次に、エチレン性不飽和化合物をV I I I 族金属錯体（I）の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造する方法について説明する。

エチレン性不飽和化合物は、直鎖状、分岐鎖状または環状の末端オレフィンまたは内部オレフィンのいずれでもよい。エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1－ブテン、1－ペンテン、1－ヘキセン、1－ヘプテン、1－オクテン、1－ノネン、2－ブテン、イソブテン、2－オクテン、1，7－オクタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、ブタジエン  
20 重合物、イソプレン重合物などの不飽和脂肪族炭化水素類；スチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、 $\beta$ －メチルスチレン、アルキル基核置換スチレン、  
25

ジビニルベンゼンなどのスチレン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、  
1-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、リモネンなどの脂環式オ  
レフィン系炭化水素類；アリルアルコール、クロチルアルコール、3-  
メチル-3-ブテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、2, 7-  
5 -オクタジエノール、ビニルアセテート、アリルアセテート、メチルア  
クリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、アリルアク  
リレート、ビニルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、5-ヘキセ  
ンアミド、アクリロニトリル、7-オクテン-1-オールなどの官能基  
を含有するオレフィン類などが挙げられる。

10 VII族金属錯体(I)の使用量は、反応混合液1リットル当たり、  
VII族金属原子換算で0.0001~1000ミリグラム原子の範  
囲となるような量を選択するのが好ましく、0.005~10ミリグラ  
ム原子の範囲となるような量を選択するのがより好ましい。VII族  
金属錯体(I)の使用量が上記の範囲を下回る場合には、反応速度が遅  
15 すぎ、また上記の範囲を超えて使用した場合には、触媒コストが増大し  
て好ましくない。

ヒドロホルミル化反応は溶媒の存在下または不存在下に行われる。溶  
媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピル  
ベンゼン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、s-ブチルベンゼン、  
20 t-ブチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、o-  
エチルトルエン、m-エチルトルエン、p-エチルトルエンなどの芳  
香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、  
デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素類；メチルアルコ  
ール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、  
25 ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-  
ブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、

ネオペンチルアルコール、*t*-ペンチルアルコール、2-フェニルエタノール、2-フェノキシエタノールなどのアルコール類；ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、  
5 エチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、  
1, 4-ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、  
10 テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどのエステル類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルケトン、エチルプロピルケトン、ジプロピルケトン、アセトフェノン、エチルフェニルケトン、  
15 1-フェニル-1-プロパノン、1-フェニル-1-ブタノン、1-フェニル-2-プロパノンなどのケトン類；クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロヘキサン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、  
20 *m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロ

ロベンゼン、フルオロエタン、ジフルオロメタン、1, 1-ジフルオロエタン、フルオロベンゼン、o-フルオロトルエン、m-フルオロトルエン、p-フルオロトルエン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロトルエンなどのハロゲン化炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、1-シアノプロパン、シアノベンゼン、o-シアノトルエン、m-シアノトルエン、p-シアノトルエンなどのシアノ化炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノンなどの非プロトン性極性溶媒；水などを挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。溶媒の使用量には特に制限はない。

ヒドロホルミル化反応に使用される水素と一酸化炭素との混合ガスは、 $H_2 / CO$ モル比が入りガス組成として、0.1～10の範囲であるのが好ましく、0.5～2の範囲であるのが混合ガス組成の維持が容易である観点からより好ましい。反応圧力は、0.1～10 MPaの範囲であるのが好ましく、0.2～5 MPaの範囲であるのが反応速度の観点からより好ましい。反応温度は、40～150℃の範囲であるのが好ましく、60～130℃の範囲であるのが触媒の失活を抑制する観点などからより好ましい。反応は、攪拌型反応槽、液循環型反応槽、ガス循環型反応槽、気泡塔型反応槽などを用いて行うことができる。また、反応は、連続方式またはバッチ方式で行うことができる。

原料の仕込み方法に特に制限はないが、エチレン性不飽和化合物、別途調製されたVIII族金属錯体(I)溶液および必要に応じて溶媒を仕込み、次いで、水素と一酸化炭素との混合ガスを所定圧力で導入し、所定温度で攪拌して反応を行うのが好ましい。

上記の方法により得られたアルデヒドの分離、精製は公知の方法によ



り行うことができる。例えば、反応混合液から溶媒および未反応エチレン性不飽和化合物を蒸留で除いた後、蒸留残渣を蒸留精製することにより、高純度のアルデヒドを単離取得することができる。また、蒸留分離に先立ち、蒸発、抽出、吸着などの公知の方法で触媒成分を分離してもよい。

### 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、リン化合物の合成操作は窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気下で行い、ヒドロホルミル化反応は、すべて一酸化炭素と水素からなり、 $H_2 / CO$ モル比が1の混合ガス雰囲気下で行った。

ビスホスフィン(I)またはその前駆体は、 $^1H$ -NMR分光装置(日本電子株式会社製、GSX-270型)および/または $^{31}P$ -NMR分光装置(日本電子株式会社製、ラムダ500型)を用いて同定した。実施例に記載した $^{31}P$ -NMRのケミカルシフトは、リン酸を20重量%含む重水を予め測定し、そのリン酸のケミカルシフトを0 ppmとした場合の値である。

### 20 参考例 1

#### 2, 2'-ジメチルジフェニルエーテルの合成

還流管、ディーンスターク装置、滴下ロート、温度計およびメカ攪拌器を備えた内容積1 Lの3ツロフラスコに、水酸化カリウム40 g (0.71 mol)、 $\alpha$ -クレゾール77 g (0.71 mol)、2-クロロトルエン100 g (0.79 mol) および2-ブロモトルエン400 g (2.34 mol) を入れ、150℃で3ツロフラスコを加熱しながら

ら、ディーンスターク装置を用いて生じた水を連続的に反応液から除去した。活性銅粉末 3 g を加え、ディーンスターク装置を用いて活性銅に含まれた水および 2-クロロトルエンを連続的に反応液から除去しながら、液温が 190℃ になるまで加温し、10 時間、同温度で攪拌した。

- 5 反応終了後、反応液を室温まで放冷した後、ジエチルエーテル 400 ml を加え、得られた溶液をセライトを用いて濾過した。濾液を 5 重量% の水酸化カリウム水溶液 200 ml で 5 回洗浄し、得られた有機層を 0.3 mmHg で減圧蒸留し、93℃ の留分 84 g 得た。この留分は無色の油状物であり、下記の物性を有する 2, 2'-ジメチルジフェニルエーテルであった。収率はオークレゾール基準で 60% であった。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、重ベンゼン、TMS、ppm)  $\delta$ : 2.18 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>)、6.67 (d, 2H)、6.80~7.00 (m, 4H)、7.05 (d, 2H)

15

## 参考例 2

2, 2'-ビス(プロモメチル)ジフェニルエーテルの合成

- 還流管、温度計およびメカ攪拌器を備えた内容積 500 mL の 3 ツ口フラスコに、四塩化炭素 250 ml、N-プロモ琥珀酸イミド 58 g (0.33 mol) および参考例 1 で合成した 2, 2'-ジメチルジフェニルエーテル 32 g (0.16 mol) を入れ、液温 70℃ として還流させた。過酸化ベンゾイル 1 g を 3 回に分けて 30 分を要して加え、さらに 30 分攪拌した。得られた反応混合液を濾過し、濃縮乾固後、ヘキサンを溶媒として再結晶することにより、無色の結晶として下記の物性を有する 2, 2'-ビス(プロモメチル)ジフェニルエーテル 20 g を得た。
- 25 収率は 2, 2'-ジメチルジフェニルエーテル基準で 35% であった。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、重ベンゼン、TMS、ppm)  $\delta$ : 4.30 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-Br)、6.58 (d, 2H)、6.73 (t, 2H)、6.83 (t, 2H)、7.04 (d, 2H)

## 5 参考例 3

### 2-ヒドロキシ-3-メトキシトルエンの合成

温度計およびメカ攪拌器を備えた内容積 3 L の 3 ツロフラスコに、  
10    ーバニリン 300 g (1.97 mol)、パラジウム担持量が 5 重量%  
であるパラジウム-カーボン 100 g、酢酸エチル 2 L および酢酸 50  
0 mL を入れ、水素雰囲気下、室温で 84 時間攪拌した。得られた反応  
混合液を濾過し、濾液を濃縮後、再び酢酸エチル 2 L を加え、水 1 L で  
3 回洗浄した。有機層を濃縮し、冷却することにより、無色の結晶とし  
て下記の物性を有する 2-ヒドロキシ-3-メトキシトルエン 259 g  
を得た。収率は ーバニリン基準で 95% であった。

15

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、重ベンゼン、TMS、ppm)  $\delta$ : 2.28 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>)、3.19 (s, 3H, Ar-O-CH<sub>3</sub>)、5.78 (s, 1H, Ar-OH)、6.38 (d, 1H)、  
6.63~6.80 (m, 2H)

20

## 参考例 4

### 2, 2'-ジメチル-6-メトキシジフェニルエーテルの合成

還流管、ディーンスターク装置、滴下ロート、温度計およびメカ攪拌  
器を備えた内容積 1 L の 3 ツロフラスコに、トルエン 500 mL、水酸  
25    化カリウム 36.5 g (0.65 mol)、さらに参考例 3 で合成した  
2-ヒドロキシ-3-メトキシトルエン 90 g (0.65 mol) を入

れ、120℃で3ツロフラスコを加温しながら、ディーンスターク装置を用いて生じた水を連続的に反応液から除去した。脱水後、溶媒を減圧ポンプにより殆ど除き、銅粉末10gおよび2-ブロモトルエン700g(4.1mol)を加え、ディーンスターク装置を用いて生じた水を連続的に反応液から除去しながら、液温が190℃になるまで加温し、10時間、同温度で攪拌した。得られた溶液をセライトを用いて濾過した。濾液を0.5mmHgで減圧蒸留して120℃の溜分を得た。この溜分をヘキサンを溶媒として再結晶することにより、無色の結晶として下記の物性を有する2, 2'-ジメチル-6-メトキシ-ジフェニルエーテル90gを得た。収率は2-ヒドロキシ-3-メトキシトルエン基準で61%であった。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz、重ベンゼン、TMS、ppm)  $\delta$ : 2.09 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.49 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.18 (s, 3H, Ar-O-CH<sub>3</sub>), 6.50 (dd, 2H), 6.68~6.99 (m, 4H), 7.09 (d, 1H)

#### 参考例5

#### 2, 2'-ビス(プロモメチル)-6-メトキシ-ジフェニルエーテルの合成

還流管、温度計およびメカ攪拌器を備えた内容積1Lの3ツロフラスコに、四塩化炭素450ml、N-プロモ琥珀酸イミド81g(0.46mol)および参考例4で合成した2, 2'-ジメチル-6-メトキシ-ジフェニルエーテル52g(0.23mol)を入れ、液温70℃として還流させた。過酸化ベンゾイル1gを3回に分けて30分を要して加え、さらに30分攪拌した。これを濾過し、濃縮乾固後、ヘキサン

を溶媒として再結晶することにより、無色の結晶として下記の物性を有する2, 2'-ビス(プロモメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル40gを得た。収率は2, 2'-ジメチル-6-メトキシジフェニルエーテル基準で45%であった。

5

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、重ベンゼン、TMS、ppm)  $\delta$ : 3.04 (s, 3H, Ar-O-CH<sub>3</sub>)、4.29 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-Br)、4.57 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>-Br)、6.34 ~ 6.45 (m, 2H)、6.67 (t, 1H)、6.76 ~ 6.88 (m, 3H)、7.06 (d, 1H)

10

#### 実施例 1

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテルの合成

- 15 還流管、滴下ロート、温度計および磁気回転子を備えた内容積500 mlの3ツロフラスコに、テトラヒドロフラン250 mlを入れ、さらにジフェニルホスフィン20g (0.11mol)を加えた後、液温-75℃に冷却した。その後、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.56 mol/L) 69ml (0.11mol)を、液温-75~-65℃を維持するような速度で2時間を要して滴下した後、さらに1時間、同液温で攪拌し、リチウムジフェニルホスフィドを得た。さらに、参考例2で合成した2, 2'-ビス(プロモメチル)ジフェニルエーテル19g (0.054mol)のテトラヒドロフラン(100ml)溶液を、液温-75~-65℃を維持するような速度で2時間を要して先の溶液に
- 20 滴下した後、室温に戻し、1時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物からテトラヒドロフラン250mlを留去し、その残査にジエチ

ルエーテル 200 ml を加えた。得られた溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液 150 ml で 3 回、水 150 ml で 3 回、抽出操作を行い洗浄した。得られた有機層を、無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過し、得られた濾液を濃縮して油状とした。濃縮液にメタノール 200 ml を加え、10 分間溶媒還流温度で煮沸することにより、白色粉末として下記の物性を有する 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル 26 g を得た。収率は 2, 2'-ビス(プロモメチル)ジフェニルエーテル基準で 85 % であった。

- 10  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, 重ベンゼン, TMS, ppm)  $\delta$ : 3.60 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-P), 6.67~6.78 (m, 4H), 6.85 (t, 2H), 6.95~7.10 (m, 14H, うち 12H は P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 7.36~7.50 (m, 8H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)
- 15  $^{31}\text{P-NMR}$  (500 MHz, 重ベンゼン, リン酸重水溶液, ppm)  $\delta$ : -11.2 (s)

## 実施例 2

- 還流管、滴下ロート、温度計および磁気回転子を備えた内容積 1 L の 3 ツ口フラスコに、ジブチルエーテル 200 ml を入れ、さらに金属ナトリウム 10 g (0.44 mol) を加えた後、液温 100℃ で 0.5 時間攪拌して金属ナトリウムの分散液を得た。この分散液にクロロジフェニルホスフィン 48 g (0.22 mol) を、液温 100~110℃ を維持するような速度で 2 時間を要して滴下した後、さらに 1 時間、同液温で攪拌し、ナトリウムジフェニルホスフィドを得た。この溶液を 35℃ にし、テトラヒドロフラン 500 ml を加えた。さらに、参考例 2

で合成した 2, 2' -ビス (プロモメチル) ジフェニルエーテル 39 g (0.11 mol) のテトラヒドロフラン (200 ml) 溶液を、液温 -75 ~ -65℃ を維持するような速度で 2 時間を要して先の溶液に滴下した後、室温に戻し、1 時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物から溶媒を殆ど留去し、ジエチルエーテル 400 ml を加えた。得られた溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液 300 ml で 3 回、水 300 ml で 3 回、抽出操作を行い洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過し、得られた濾液を濃縮し油状とした。濃縮液にメタノール 400 ml を加え、10 分間溶媒還流温度で煮沸することにより、白色粉末として上記の物性を有する 2, 2' -ビス (ジフェニルホスフィノメチル) ジフェニルエーテル 42 g を得た。収率は 2, 2' -ビス (プロモメチル) ジフェニルエーテル基準で 68 % であった。

### 15 実施例 3

2, 2' -ビス (ジフェニルホスフィノメチル) -6-メトキシジフェニルエーテルの合成

還流管、滴下ロート、温度計および磁気回転子を備えた内容積 500 ml の 3 ツ口フラスコに、テトラヒドロフラン 200 ml を入れ、さらにジフェニルホスフィン 9 g (0.049 mol) を加えた後、液温 -75℃ に冷却した。その後、ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.56 mol/L) を 31.5 ml (0.049 mol) を、液温 -75 ~ -65℃ を維持するような速度で 2 時間を要して滴下した後、さらに 1 時間、同液温で攪拌し、参考例 5 で合成した 2, 2' -ビス (プロモメチル) -6-メトキシジフェニルエーテル 9.5 g (0.024 mol) のテトラヒドロフラン (100 ml) 溶液を、液温 -75 ~ -6

5℃を維持するような速度で2時間を要して先の溶液に滴下した後、室温に戻し1時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合液からテトラヒドロフラン250mlを留去し、ジエチルエーテル200mlを加えた。得られた溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液150mlで3回、水150mlで3回、抽出操作を行い洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて脱水後、濾過し、得られた濾液を濃縮し油状とした。濃縮液にメタノール20mlを加え、-50℃に冷却することにより白色固体を得るという操作を3回繰り返した。得られた白色固体を減圧乾燥することにより、白色粉末として下記の物性を有する2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル10gを得た。収率は2, 2'-ビス(プロモメチル)-6-メトキシジフェニルエーテル基準で70%であった。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz、重ベンゼン、TMS、ppm)  $\delta$ : 3.13 (s, 3H, Ar-O-CH<sub>3</sub>), 3.71 (s, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-P), 6.42 (d, 1H), 6.53~6.66 (m, 2H), 6.77~6.92 (m, 4H), 6.92~7.10 (m, 12H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 7.32~7.58 (m, 8H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)  
 $^{31}\text{P-NMR}$  (500MHz、重ベンゼン、リン酸重水溶液、ppm)  $\delta$ : -14.0 (s, 1P, MeO-Ar-CH<sub>2</sub>-P), -11.4 ppm (s, 1P, Ar-CH<sub>2</sub>-P)

#### 実施例4

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル-ロジウム錯体触媒を用いた7-オクテン-1-アールのヒドロホルミル化反応



テフロン製磁気回転子を備えた内容積 100 ml の 3 ツロフラスコに、  
Rh ( a c a c ) ( C O ) <sub>2</sub> 3.9 mg ( 0.015 mmol ) および  
実施例 1 で合成した 2, 2' - ピス ( ジフェニルホスフィノメチル ) ジ  
フェニルエーテル 84.9 mg ( 0.15 mmol ) を入れ、さらにト  
5 ルエン 6 ml を加えた後、50℃で30分間攪拌して均一な触媒溶液を  
調製した。テフロン製磁気回転子を備えた内容積 50 ml の 3 つロフラ  
スコに、上記の触媒溶液 3 ml および 7 - オクテン - 1 - アール 27 m  
l ( 0.167 mol、純度 93% ) を入れ、得られた混合液を、ガス  
導入口およびサンプリング口を備えた内容積 100 ml のオートクレ  
10 ブに仕込んだ。混合ガスを用いて全圧を 3.0 MPa にし、攪拌しなが  
ら内温を 85℃に昇温した後、6 時間反応を行い、1, 9 - ノナンジ  
アール 20.6 g ( 0.132 mol、収率 79% ) および 2 - メチルー  
1, 8 - オクタンジアル 4.2 g ( 0.027 mol、収率 16% )  
を得た。7 - オクテン - 1 - アールの転化率は 95% であり、n - アル  
15 デヒドへの選択率は 83% であり、i s o - アルデヒドへの選択率は 1  
7% であった。n / i s o 比は 4.88 であった。水素化または異性化  
などの副反応は観測されなかった。

#### 実施例 5

20 実施例 4 において、全圧を 3.0 MPa に代えて 0.5 MPa とし、  
反応時間を 6 時間から 4 時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9 -  
ノナンジアル 22.2 g ( 0.142 mol、収率 85% ) および 2  
- メチルー 1, 8 - オクタンジアル 1.3 g ( 0.008 mol、収  
率 5% ) を得た。7 - オクテン - 1 - アールの転化率 97% であり、n  
25 - アルデヒドへの選択率は 88% であり、i s o - アルデヒドへの選択  
率は 5% であった。n / i s o 比は 17.6 であった。水素化または異

性化などの副反応は7%であった。

#### 実施例 6

実施例 4 において、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル)  
5 ジフェニルエーテルを42.5mg (0.075mmol) 用い、全圧  
を3.0MPaに代えて0.5MPaとし、反応時間を6時間から4時  
間とした以外は同様の操作を行い、1, 9-ノナンジアル21.8g  
(0.139mol、収率84%) および2-メチル-1, 8-オクタ  
ンジアル1.5g (0.010mol、収率6%) を得た。7-オク  
10 テン-1-アールの転化率96%であり、n-アルデヒドへの選択率は  
87%であり、iso-アルデヒドへの選択率は6%であった。n/i  
so比は14.5であった。水素化または異性化などの副反応は7%で  
あった。

#### 15 実施例 7

2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル) -6-メトキシジ  
フェニルエーテル-ロジウム錯体触媒を用いた7-オクテン-1-アール  
のヒドロホルミル化反応

実施例 4 において、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル)  
20 ジフェニルエーテル84.9mg (0.15mmol) の代りに実施例  
3で合成した2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル) -6-メ  
トキシジフェニルエーテル89.5mg (0.15mmol) を用い、  
反応時間を6時間から8時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9-  
ノナンジアル21.1g (0.135mol、収率81%) および2  
25 -メチル-1, 8-オクタンジアル4.0g (0.026mol、収  
率15%) を得た。7-オクテン-1-アールの転化率96%であり、

n-アルデヒドへの選択率は84%であり、iso-アルデヒドへの選択率は16%であった。n/i so比は5.25であった。水素化または異性化などの副反応は観測されなかった。

## 5 実施例 8

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル-ロジウム錯体触媒を用いた1-オクテンのヒドロホルミル化反応

- テフロン製磁気回転子を備えた内容積100mlの3ツロフラスコに、Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> 3.9mg (0.015mmol) および
- 10 実施例1で合成した2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル 42.5mg (0.075mmol) を入れ、さらにトルエン6mlを加えた後、50℃で30分間攪拌して均一な触媒溶液を調製した。テフロン製磁気回転子を備えた内容積50mlの3ツロフラスコに、上記の触媒溶液3ml および1-オクテン27ml (0.1
- 15 72mol、純度99%以上) を入れ、得られた混合液を、ガス導入口およびサンプリング口を備えた内容積100mlのオートクレーブに仕込んだ。混合ガスを用いて全圧を1.0MPaにし、攪拌しながら内温を85℃に昇温した後、5時間反応を行い、ノナール21.2g (0.149mol、収率87%) および2-メチルオクタール1.5g (0.
- 20 011mol、収率6%) を得た。1-オクテンの転化率は98%であり、n-アルデヒドへの選択率は89%であり、iso-アルデヒドへの選択率は6%であった。n/i so比は14.8であった。水素化または異性化などの副反応は5%であった。

## 25 実施例 9

2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-6-メトキシジ

フェニルエーテル—ロジウム錯体触媒を用いた 1-オクテンのヒドロホルミル化反応

- 実施例 8 において、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル) ジフェニルエーテル 42.5 mg (0.075 mmol) の代わりに実施例 3 で合成した 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル) -6-メトキシジフェニルエーテル 44.8 mg (0.075 mmol) を用いた以外は同様の操作を行い、ノナール 21.3 g (0.150 mol、収率 87%) および 2-メチルオクタール 1.5 g (0.010 mol、収率 6%) を得た。1-オクテンの転化率は 98% であり、n-アルデヒドへの選択率は 89% であり、iso-アルデヒドへの選択率は 6% であった。n/iso 比は 14.8 であった。水素化または異性化などの副反応は 5% であった。

#### 比較例 1

- 15 トリフェニルホスフィン—ロジウム錯体触媒を用いた 7-オクテン-1-アールのヒドロホルミル化反応

- 実施例 4 において、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル) ジフェニルエーテル 84.9 mg (0.15 mmol) の代わりにトリフェニルホスフィン 78.7 mg (0.30 mmol) を用い、反応時間を 6 時間から 8 時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9-ノナンジアル 17.8 g (0.114 mol、収率 68%) および 2-メチル-1, 8-オクタンジアル 7.0 g (0.045 mol、収率 27%) を得た。7-オクテン-1-アールの転化率 95% であり、n-アルデヒドへの選択率は 72% であり、iso-アルデヒドへの選択率は 28% であった。n/iso 比は 2.57 であった。水素化または異性化などの副反応は観測されなかった。

## 比較例 2

B I S B I - ロジウム錯体触媒を用いた 7 - オクテン - 1 - アールの  
ヒドロホルミル化反応

- 実施例 4 において、2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノメチル)  
5 ジフェニルエーテル 84.9 mg (0.15 mmol) の代りに B I S  
B I 82.6 mg (0.15 mmol) を用い、反応時間を 6 時間から  
10 時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9 - ノナンジアル 23.  
1 g (0.148 mol、収率 88%) および 2 - メチル - 1, 8 - オ  
クタンジアル 0.7 g (0.005 mol、収率 3%) を得た。7 -  
10 オクテン - 1 - アールの転化率 95% であり、n - アルデヒドへの選択  
率は 93% であり、i s o - アルデヒドへの選択率は 3% であった。n  
/ i s o 比は 31.00 であった。水素化または異性化などの副反応へ  
の選択率は 4% であった。

## 15 比較例 3

X a n t p h o s - ロジウム錯体触媒を用いた 7 - オクテン - 1 - ア  
ールのヒドロホルミル化反応

- 実施例 4 において、2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノメチル)  
ジフェニルエーテル 84.9 mg (0.15 mmol) の代りに X a n  
20 t p h o s 86.7 mg (0.15 mmol) を用い、反応時間を 6 時  
間から 15 時間とした以外は同様の操作を行い、1, 9 - ノナンジアル  
22.1 g (0.141 mol、収率 85%) および 2 - メチル - 1,  
8 - オクタンジアル 0.9 g (0.006 mol、収率 4%) を得た。  
7 - オクテン - 1 - アールの転化率 89% であり、n - アルデヒドへの  
25 選択率は 95% であり、i s o - アルデヒドへの選択率は 4% であった。  
n / i s o 比は 23.75 であった。水素化または異性化などの副反応

への選択率は1%であった。

#### 比較例 4

トリフェニルホスフィン-ロジウム錯体触媒を用いた 1-オクテンの  
5 ヒドロホルミル化反応

実施例 8 において、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル)  
ジフェニルエーテル 42.5 mg (0.075 mmol) の代わりにトリ  
フェニルホスフィン 39.4 mg (0.15 mmol) を用い、反応時  
間を 5 時間から 8 時間とした以外は同様の操作を行い、ノナナール 16.  
10 4 g (0.115 mol、収率 67%) および 2-メチルオクタナール  
5.5 g (0.039 mol、収率 22%) を得た。1-オクテンの転  
化率は 98% であり、n-アルデヒドへの選択率は 68% であり、i s  
o-アルデヒドへの選択率は 23% であった。n/i s o 比は 2.96  
であった。水素化または異性化などの副反応は 9% であった。

15

#### 比較例 5

B I S B I-ロジウム錯体触媒を用いた 1-オクテンのヒドロホルミ  
ル化反応

実施例 8 において、2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノメチル)  
20 ジフェニルエーテル 42.5 mg (0.075 mmol) の代わりに B I  
S B I 41.3 mg (0.075 mmol) を用い、反応時間を 5 時間  
から 10 時間とした以外は同様の操作を行い、ノナナール 21.4 g (0.  
151 mol、収率 88%) および 2-メチルオクタナール 0.29 g  
(0.002 mol、収率 1%) を得た。1-オクテンの転化率は 98%  
25 であり、n-アルデヒドへの選択率は 89% であり、i s o-アルデヒ  
ドへの選択率は 1% であった。n/i s o 比は 89.0 であった。水素

化または異性化などの副反応は10%であった。

#### 比較例 6

5 Xantphos-ロジウム錯体触媒を用いた1-オクテンのヒドロホルミル化反応

実施例8において、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル42.5mg(0.075mmol)の代りにXantphos43.4mg(0.075mmol)を用い、反応時間を5時間から15時間とした以外は同様の操作を行い、ノナール19.4g(0.136mol、収率79%)および2-メチルオクタナール0.39g(0.003mol、収率2%)を得た。1-オクテンの転化率は86%であり、n-アルデヒドへの選択率は92%であり、iso-アルデヒドへの選択率は2%であった。n/i so比は46.0であった。水素化または異性化などの副反応は6%であった。

15

7-オクテン-1-アールのヒドロホルミル化反応において、実施例4および実施例7と比較例2および比較例3とを比較すると、ビスホスフィン(I)が錯形成したVII族金属錯体(I)は、公知のビスホスフィンが錯形成したVII族金属錯体に比べ、高い触媒活性を達成でき、しかも水素化または異性化などの副反応を起こしていない。また、実施例4の反応条件を変更することにより、実施例5および実施例6に示すように、n/i so比および触媒活性を向上することもできる。一方、実施例4および実施例7と比較例1とを比較すると、ビスホスフィン(I)が錯形成したVII族金属錯体(I)と同様に、工業的に使用されるトリフェニルホスフィンが錯形成したVII族金属錯体は水素化または異性化などの副反応を起こしていないが、前者は後者に比べ

25

て  $n/i s o$  比および触媒活性が高い。

また、1-オクテンのヒドロホルミル化反応において、実施例8および実施例9と比較例5および比較例6を比較すると、ビスホスフィン(I)が錯形成したV I I I族金属錯体(I)は、公知のビスホスフィンが錯形成したV I I I族金属錯体に比べ、高い触媒活性を達成でき、しかも水素化または異性化などの副反応が抑制できる。一方、実施例8および実施例9と比較例4とを比較すると、ビスホスフィン(I)が錯形成したV I I I族金属錯体(I)は、工業的に使用されるトリフェニルホスフィンが錯形成したV I I I族金属錯体に比べ、水素化または異性化などの副反応を抑制できるうえ、 $n/i s o$ 比および触媒活性が高い。

#### 産業上の利用の可能性

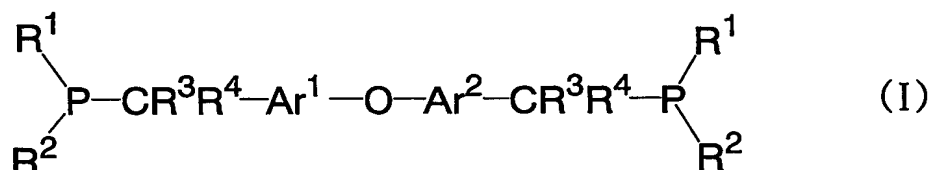
本発明によれば、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応を行う際、高い触媒活性を発現するのみならず、高選択的に  $n$ -アルデヒドを得ることができ、かつ水素化、異性化などの副反応を抑制し得るヒドロホルミル化触媒であるV I I I族金属錯体(I)が提供され、その錯体の構成成分であるビスホスフィン(I)およびその製造方法が提供される。

本発明によれば、V I I I族金属錯体(I)を用いて、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより、 $n$ -アルデヒドを高い反応速度、かつ高い選択率で得ることができ、水素化、異性化などの副反応を抑制できる。



## 請求の範囲

## 1. 一般式 (I)



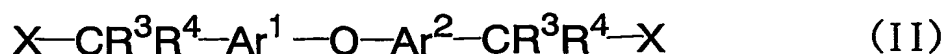
(式中、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は置換基を有していてもよいアルキル基もしくは置換基を有していてもよいアリール基を表すか、またはそれらが結合するリン原子と一緒に環を形成してもよく、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は水素原子もしくはアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  を有する炭素原子は  $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  にそれらが結合する酸素原子に対してオルト位に結合する。)

で示される架橋基を有するビスホスフィン。

2. 式中の  $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  がそれぞれ表すアリレン基がフェニレン基であり、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  がそれぞれ表すアリール基がフェニル基であり、かつ  $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  がそれぞれ水素原子を表す請求の範囲第1項に記載のビスホスフィン。

3. 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ジフェニルエーテル、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-6-メトキシジフェニルエーテルまたは2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-4-tert-ブチルジフェニルエーテルである請求の範囲第1項に記載のビスホスフィン。

## 4. 一般式 (II)



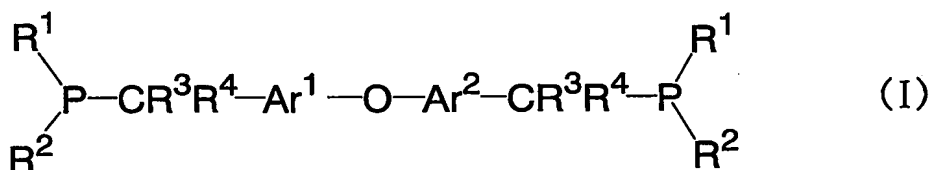
(式中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、 $R^3$  および  $R^4$  は水素原子またはアルキル基を表し、 $X$  はアリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基またはハロゲン原子を表す。ただし、 $R^3$  および  $R^4$  を有する炭素原子は  $Ar^1$  および  $Ar^2$  にそれらが結合する酸素原子に対してオルト位に結合する。)

で示される化合物を一般式 (III)



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は置換基を有していてもよいアルキル基もしくは置換基を有していてもよいアリール基を表すか、またはそれらが結合するリン原子と一緒に環を形成してもよく、 $M$  はリチウム原子、ナトリウム原子もしくはカリウム原子を表す。)

で示されるアルカリ金属ホスフィドによりホスフォリル化することを特徴とする一般式 (I)



(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は前記定義のとおりである。)

で示される架橋基を有するビスホスフィンの製造方法。

5. 各式中の  $Ar^1$  および  $Ar^2$  がそれぞれ表すアリレン基がフェニレン基であり、 $R^1$  および  $R^2$  がそれぞれ表すアリール基がフェニル基であり、かつ  $R^3$  および  $R^4$  がそれぞれ水素原子を表す請求の範囲第4

項に記載の製造方法。

6. エーテル系溶媒の存在下に反応を行う請求の範囲第4項に記載の製造方法。

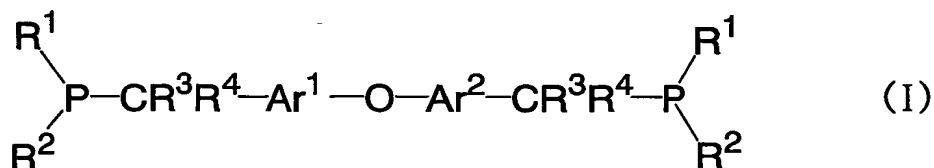
7. エーテル系溶媒が1, 4-ジオキサン、ジブチルエーテル、2-エトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジエチルエーテルから選ばれる請求の範囲第6項に記載の製造方法。

8. エーテル系溶媒がテトラヒドロフランおよびジブチルエーテルからなる混合溶媒である請求の範囲第6項に記載の製造方法。

9. 該アルカリ金属ホスフィドの使用量が一般式(I I)で示される化合物1モルに対して2～4モルの範囲である請求の範囲第4項に記載の製造方法。

10. 該アルカリ金属ホスフィドの使用量が一般式(I I)で示される化合物1モルに対して2～2.2モルの範囲である請求の範囲第9項に記載の製造方法。

11. 一般式(I)



(式中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、 $R^1$  および  $R^2$  は置換基を有していてもよいアルキル基もしくは置換基を有していてもよいアリール基を表すか、またはそれらが結合するリン原子と一緒に環を形成してもよく、 $R^3$  および  $R^4$  は水素原子もしくはアルキル基を表す。ただし、 $R^3$  および  $R^4$  を有する炭

素原子は $Ar^1$  および $Ar^2$  にそれらが結合する酸素原子に対してオルト位に結合する。)

で示される架橋基を有するビスホスフィンとVIII族金属化合物が錯形成してなるVIII族金属錯体。

12. 式中の $Ar^1$  および $Ar^2$  がそれぞれ表すアリレン基がフェニレン基であり、 $R^1$  および $R^2$  がそれぞれ表すアリール基がフェニル基であり、かつ $R^3$  および $R^4$  がそれぞれ水素原子を表す請求の範囲第11項に記載のVIII族金属錯体。

13. VIII族金属化合物がヒドロホルミル化触媒能を有するロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物である請求の範囲第11項に記載のVIII族金属錯体。

14. VIII族金属化合物が $RhO$ 、 $RhO_2$ 、 $Rh_2O$ 、 $Rh_2O_3$ 、硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、塩化ロジウム、ヨウ化ロジウム、酢酸ロジウム、 $Rh(acac)(CO)_2$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(CO)(AsPh_3)_2$ 、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhBr(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ または $Rh_6(CO)_{16}$ から選ばれるロジウム化合物である請求の範囲第13項に記載のVIII族金属錯体。

15. VIII族金属化合物が $Rh(acac)(CO)_2$ である請求の範囲第14項に記載のVIII族金属錯体。

16. 該ビスホスフィンの使用量が、VIII族金属原子換算でVIII族金属化合物1モルに対して、リン原子換算で2～10000モルの範囲である請求の範囲第11項に記載のVIII族金属錯体。

17. 該ビスホスフィンの使用量が、VIII族金属原子換算でVIII族金属化合物1モルに対して、リン原子換算で2～1000モルの

範囲である請求の範囲第 16 項に記載の V I I I 族金属錯体。

18. エチレン性不飽和化合物を触媒の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造するに際し、触媒として請求項 11 に記載の V I I I 族金属錯体を使用することを特徴とするアルデヒドの製造方法。

19. 水素と一酸化炭素との混合ガスの  $H_2/CO$  モル比が、入りガス組成として、0.1～10 の範囲である請求の範囲第 18 項に記載の製造方法。

20. 水素と一酸化炭素との混合ガスの  $H_2/CO$  モル比が、入りガス組成として、0.5～2 の範囲である請求の範囲第 19 項に記載の製造方法。

21. 反応圧力が 0.1～10 MPa の範囲である請求の範囲第 18 項に記載の製造方法。

22. 反応圧力が 0.2～5 MPa の範囲である請求の範囲第 21 項に記載の製造方法。

23. 反応温度が 40～150℃ の範囲である請求の範囲第 18 項に記載の製造方法。

24. 反応温度が 60～130℃ の範囲である請求の範囲第 23 項に記載の製造方法。

25. 該 V I I I 族金属錯体の使用量が、反応混合液 1 リットル当たり、V I I I 族金属原子換算で 0.0001～1000 ミリグラム原子の範囲となるような量である請求の範囲第 18 項に記載の製造方法。

26. 該 V I I I 族金属錯体の使用量が、反応液 1 リットル当たり、V I I I 族金属原子換算で 0.005～10 ミリグラム原子の範囲となるような量である請求の範囲第 25 項に記載の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/00153

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07F9/50, C07C45/50, 47/02, B01J31/24//C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07F9/50, C07C45/50, 47/02, B01J31/24, C07F15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KAPOOR, Pramesh N., Transition metal complexes of the trans-spanning ditertiary phosphine, bis[3-[bis(3-trifluoromethylphenyl)phosphinomethyl]phenyl]ether, Journal of Organometallic Chemistry, 1988, Vol.341, Nos.1 to 3, pages 363 to 366	1-26
A	KAPOOR, Pramesh N., Nickel(II), palladium(II) and platinum(II) complexes of trans-spanning 3,3'-oxybis[(di-meta-tolylphosphino)methyl]benzene Journal of Organometallic Chemistry, 1986, Vol.315, No.3, pages 383 to 386	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 February, 2003 (28.02.03)	Date of mailing of the international search report 18 March, 2003 (18.03.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/00153

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BALTENSPERGER, Urs et al., Multistep cyclometalation of solid trans-dichloro[3,3'-oxybis[ ((diphenylphosphino)methyl)benzene]] platinum(II) Organometallics, 1983, Vol.2 No.5, pages 571 to 578	1-26

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07F9/50, C07C45/50, 47/02, B01J31/24 // C07F15/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07F9/50, C07C45/50, 47/02, B01J31/24, C07F15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	KAPOOR, Pramesh N., Transition metal complexes of the trans-spanning ditertiary phosphine, bis[3-[bis(3-trifluoromethylphenyl)phosphino- methyl]phenyl] ether Journal of Organometallic Chemistry, 1988, Vol. 341 No. 1-3, p. 363-366	1 ~ 26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.02.03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	KAPOOR, Pramesh N., Nickel(II), palladium(II) and platinum(II) complexes of <i>trans</i> -spanning 3,3'-oxybis[(di- <i>meta</i> -tolylphosphino)methyl]benzene Journal of Organometallic Chemistry, 1986, Vol.315 No.3, p.383-386	1 ~ 26
A	BALTENSPERGER, Urs et al., Multistep cyclometalation of solid trans-dichloro[3,3'- oxybis[((diphenylphosphino)methyl)benzene]]platinum(II) Organometallics, 1983, Vol.2 No.5, p.571-578	1 ~ 26